

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-098960

(43)Date of publication of application : 13.04.1999

(51)Int.CI.

A23J 3/16

A23J 3/34

A23L 1/24

(21)Application number : 09-261604

(71)Applicant : FUJI OIL CO LTD

(22)Date of filing : 26.09.1997

(72)Inventor : YOSHIDA TAKAHARU
TSUMURA KAZUNOBU
NAKAMURA YASUSHI
HOSHINO KUMIKO
KUGIMIYA WATARU

(54) PRODUCTION OF PROTEIN EMULSIFYING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the subject emulsifying agent having a high emulsifying function and having emulsifying activity even in an acidic region by using a grain protein as a substrate, treating the substrate for hydrolysis with a protease for a short time under a strongly acidic condition, adjusting the pH of the treated solution into a specific range and removing the formed insoluble matters.

SOLUTION: This emulsifying agent is produced by hydrolyzing a substrate consisting of a grain protein with a protease under a strongly acidic condition of pH of ≤ 2.5 for a short time of ≤ 6 hr, adjusting the pH of the treated solution to 3-5, and removing the formed insoluble matters. Further, a protein derived from a grain such as soybean, wheat, green peas, corn or rice can be used as the grain protein; however, a protein derived from soybean is preferable since it is excellent in emulsifying activity and emulsion stability under acidic condition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3387386

[Date of registration] 10.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-98960

(43)公開日 平成11年(1999)4月13日

(51)Int.Cl.⁶

A 23 J 3/16
3/34
A 23 L 1/24

識別記号

F I

A 23 J 3/16
3/34
A 23 L 1/24

Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平9-261604

(22)出願日

平成9年(1997)9月26日

(71)出願人 000236768

不二製油株式会社

大阪府大阪市中央区西心斎橋2丁目1番5号

(72)発明者 吉田隆治

茨城県筑波郡谷和原村綱の台4丁目3番地
不二製油株式会社つくば研究開発センター内

(72)発明者 津村和伸

茨城県筑波郡谷和原村綱の台4丁目3番地
不二製油株式会社つくば研究開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 蛋白性乳化剤の製造法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】酸性域に於ても乳化性を失わない蛋白性乳化剤を提供するものである。

【解決手段】穀物蛋白質を基質とし、pH2.5以下の強酸性下にて6時間以下の短時間プロテアーゼ水解した処理液を、pH3~5に調整し生じた不溶物を除去することを特徴とする蛋白性乳化剤の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】穀物蛋白質を基質とし、pH2.5以下の中強酸性下にて6時間以下の短時間プロテアーゼ水解した処理液を、pH3～5に調整し生じた不溶物を除去することを特徴とする蛋白性乳化剤の製造法。

【請求項2】穀物蛋白質が大豆蛋白質である請求項1の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸性域に於ても乳化性を失わない蛋白性乳化剤を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】酸性の乳化物として、従来から、水、食酢、調味料などの水相原料とサラダ油等の油相原料とを混合乳化したサラダドレッシングやマヨネーズが知られているが、これらの乳化には通常卵黄や低分子乳化剤が使用されてきた。近年卵黄の持つコレステロールが問題となり、低分子乳化剤、増粘剤等を組み合わせる卵黄不使用のノンコレステロールドレッシングが市場に現れましたが、マヨネーズの持つ独特の物性は卵黄なしには再現できていない。

【0003】一方、乳化剤として種々の食品に利用されている大豆蛋白質も酸性域ではその乳化力は概して弱く、ドレッシングを調製する事が困難である。大豆蛋白質を酵素処理し、乳化力を上げる検討は数多くなされてきたが、酵素処理だけでは困難なため、様々な処理を併用する方法が提案されている。

【0004】その中で、大豆蛋白質をアルコール処理し、更に酵素分解する事で酸性域でも乳化活性を保持する方法が提案された（特開昭56-26171）。

【0005】この蛋白質分解物を用いたドレッシングはマヨネーズ様の物性、性状を示し好ましいものの、酸性域の乳化力はまだ不足している為、使用量が多くなり大豆蛋白質の持つ独特の風味が目立ってしまう問題があった。また、大豆をアルコール処理する段階で、変性により溶液粘度が上昇し、調製時の操作性が悪化する欠点もあった。

【0006】また乳化剤ではないが、大豆蛋白質を酵素処理し更にpH分画を行うことで、酸性域で起泡性を示す大豆蛋白質の調製法が開発されている（特公昭63-3586）。

乳化性と起泡性は比較的近似な性質と考えられるが、ここに開示された方法で調製された大豆蛋白質の酸性域乳化活性は低い値を示した。

【0007】酸性域でも乳化活性、乳化安定性、乳化容量が大きな蛋白性乳化剤が、より品質の高いマヨネーズ様ドレッシング、乳化香料、飲料等へ求められている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明はより高い乳化能を有し、酸性域でも乳化性を有する蛋白性乳化剤を目的とした。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決すべく銳意検討の結果、基質である穀物蛋白質をpH2.5以下の強酸性下で、6時間以下の短時間プロテアーゼ水解する事により、乳化活性の強い画分を作り出せること、及び、同時に生成する酸性域の乳化を阻害する因子をpH3～5で不溶成分として除去することで、乳化性を更に高められる事を見いだし、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は穀物蛋白質を基質とし、pH2.5以下の強酸性下にて6時間以下の短時間プロテアーゼ水解した処理液を、pH3～5に調整し生じた不溶物を除去することを特徴とする蛋白性乳化剤の製造法である。穀物蛋白質は大豆蛋白質が好適である。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明に用いる穀物蛋白質は、大豆、小麦、エンドウ、コーン、米等の穀類由来の蛋白質を用いることが出来る。大豆由来の蛋白質が酸性下における乳化性、乳化安定性に優れ好ましい。

【0012】これら蛋白質をプロテアーゼ水解する条件及び特定pHに於ける不溶物を除去することが重要である。即ち、pH2.5以下の強酸性下にて6時間以下の短時間プロテアーゼ水解すること、この水解物液を、pH3～5に調整し生じた不溶物を除去することが重要である。

【0013】pH2.5を越える水解域では目的とする強い乳化性と乳化安定性は得られ難い。pH2.5以下では蛋白質は中性～弱酸性域の場合とは立体構造が変化するため、これを分解するプロテアーゼがアタックする部位が変化し、結果として乳化活性の高い活性画分を切り出すことが出来ると考えられる。

【0014】水解に用いるプロテアーゼとはpH2.5以下の強酸性下で活性を示す蛋白質加水分解酵素全般が適當であり、動物由来のペプシン、カゼプシンや微生物由来の一連のアスパルティックプロテアーゼ、例えばニューラーゼF、プロテアーゼM（天野製薬）、スマチームLP（新日本化学）等を用いることが出来る、この他のプロテアーゼでもpH2.5以下の強酸性下で酵素活性を示す物は用いる事が出来る。これらの酵素を用い、その至適pHや安定pHから反応pHを選択する。ペプシンの場合はpH2～37℃が好ましいが、これ以外の条件でも反応は可能である。

【0015】蛋白質を水解する程度は、蛋白質の分解率として一般に用いる、0.22モルTCA（トリクロロ酢酸）可溶率として10～50%、好ましくは20～40%が適當である。これより分解率が高いと乳化活性が下がり、また分解率が低いと乳化活性は上がるものの回収できる蛋白性乳化剤の収率が低下し実用的でない。

【0016】本発明において水解の反応時間が重要である。即ち、6時間以内、好ましくは4時間以内の短時間水解が重要である。通常、酵素の添加量を多くするか、水解時間を長くすることによって水解の程度は大きくな

るが、本発明においては、水解時間を長くして水解程度を大きくしても目的とする乳化性、乳化安定性に優れる蛋白性乳化剤は得られない。6時間以内の短時間水解とそれ以上の長時間水解では同じ最終0.22モルTCA可溶割合の水解程度でもその内容が異なるものと推察される。酵素量を減らし反応時間を長くして最終0.22モルTCA可溶化率は同じに調節しても酸性域の乳化活性が得られない。水解時間が6時間を超えると急激に乳化活性が低下する。

【0017】次に、この水解物を、pH3~5に調整し生じた不溶物を除去する。それは、この水解物には強い乳化活性を示す成分と酸性域の乳化を阻害する因子が共存するために、pH3~5でこの阻害因子を不溶物として除去するものである。pH3未満やpH5以上では、阻害因子が可溶となり、回収すべき上澄側に混入してしまい好ましくない。また分解度が低く乳化活性に関与していない高分子の蛋白質も、この分画操作によって除去することが出来、乳化剤として優れたものとすることが出来る。

【0018】このpH分画により、最終0.22モルTCA可溶率45~60%の高乳化画分を得ることが出来る。ここで得られた蛋白性乳化剤は、水溶液のまま用いる事もできるし、この後にスプレードライ等の適当な乾燥操作を施した粉体として用いる事もできる。

【0019】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明をより詳細に説明するが、本発明がこれらによって限定される訳ではない。

試験例

不二製油(株)製の脱脂大豆フレークに40°Cの温水10倍量を加え、これに5規定の水酸化ナトリウム溶液を加えてそのpHを7.0に調整した。ゆるやかに約1時間攪拌して抽出を行った後に遠心分離機にかけて不溶画分を除去し、可溶画分を採取した。

【0020】この様に採取した可溶画分に塩酸を加えてそのpHを4.5に調整し、これによって生じた蛋白質沈殿物を遠心分離機によって採取し、分離大豆蛋白カードを得た。なお、この分離大豆蛋白カードにおいては、固形分が30重量%であり、この固形分中における粗蛋白質純度が95重量%であった。

【0021】次いで、このようにして得た分離大豆蛋白が10重量%になった溶液を調製し、この溶液に塩酸を加えてpHを2に調整した後、この溶液1Lに対しペプシン(シグマ製)30mgを加え、37°Cで30分間加水分解を行った。

【0022】反応液を6つに分け、水酸化ナトリウム溶液でそれぞれをpH2~7まで調整し、遠心分離を行うことで上澄を得た(試料A, B, C, D, E, F)。これら6種について、その乳化性と回収率を求めた。

【0023】超音波による乳化活性の測定は、キンセラ一の方法に拠った(J. Agric. Food Chem., Vol. 26, No. 3, 1

978)。すなわち、任意のpHの各蛋白質水溶液に大豆油を添加し、氷冷下で超音波処理を行った。希釈後に濁度を測定する事で、各蛋白質の乳化力を求めた。

【0024】結果を以下に示す。分画pH3~5付近が、酸性域での活性が高く、pH3未満やpH5を越える領域では乳化活性が低下してしまうことが判った。

【0025】

【表1】

| | 分画pH (%) | 収率 乳化活性(測定時pH) | | |
|-----|----------|----------------|-------|------|
| | | pH4 | pH5.5 | pH7 |
| 試料A | 2 | 63 | 0.15 | 0.14 |
| 試料B | 3 | 52 | 0.31 | 0.20 |
| 試料C | 4 | 22 | 0.40 | 0.40 |
| 試料D | 5 | 21 | 0.21 | 0.49 |
| 試料E | 6 | 32 | 0.10 | 0.54 |
| 試料F | 7 | 38 | 0.08 | 0.22 |
| | | | 0.57 | |

実施例1

試験例と同様に、分離大豆蛋白カードから分離大豆蛋白が10重量%になった溶液を調製し、この溶液に塩酸を加えてpHを2に調整した後、この溶液1Lに対しペプシン(シグマ製)30mgを加え、37°Cで30分間加水分解を行った。

【0026】反応液のpHを水酸化ナトリウムで3.8に調整し、遠心分離を行うことで上澄の蛋白質溶液を採取した。この蛋白質溶液を噴霧乾燥させて、高乳化性大豆蛋白を得た。なお、ペプシン分解後の最終0.22モルTCA可溶率は27%、pH分画後の最終0.22モルTCA可溶率は54%であり、分離大豆蛋白カードからの回収率は37%であった。

比較例1

試験例同様に、分離大豆蛋白カードから分離大豆蛋白が10重量%になった溶液を調製し、この溶液に塩酸を加えてpHを2に調整した後、この溶液1Lに対しペプシン(シグマ製)30mgを加え、37°Cで30分間加水分解を行った。この蛋白質溶液を噴霧乾燥させて、比較例1を得た。

比較例2

中性下で酵素反応を行い、実施例と同様に分画操作を行った調製法を示す。即ち、実施例同様に、分離大豆蛋白カードから分離大豆蛋白が10重量%になった溶液を調製し、この溶液に水酸化ナトリウムを加えてpHを7に調整した後、この溶液1Lに対しペプシン(シグマ製)100mgを加え、70°Cで30分間加水分解を行った。反応液のpHを塩酸でpH5に調整し、遠心分離を行うことで上澄の蛋白質溶液を採取した。この蛋白質溶液を噴霧乾燥させて、比較例2を得た。

比較例3

比較例2と同様に、分離大豆蛋白カードから分離大豆蛋白

白が10重量%になった溶液を調製し、この溶液に水酸化ナトリウムを加えてpHを7に調整した後、この溶液1Lに対しパパイン（シグマ製）100mgを加え、70°C 30分間加水分解を行った。この蛋白質溶液を噴霧乾燥させて、比較例3を得た。

比較例4

分離大豆蛋白カードから分離大豆蛋白が5重量%になった溶液を調製し、この溶液に塩酸を加えてpHを2に調整した後、この溶液1Lに対しペプシン（日本バイオコン製）5mgを加え、55°Cで20時間加水分解を行った後、80°Cで2

0分間加熱して酵素失活させた。

【0027】反応液のpHを塩酸でpH3に調整し、遠心分離を行うことで上澄の蛋白質溶液を採取した。この蛋白質溶液を噴霧乾燥させて、比較例4を得た。なお、ペプシン分解後の最終0.22モルTCA可溶率は29%、pH分画後の最終0.22モルTCA可溶率は60%であり、分離大豆蛋白カードからの回収率は29%であった。以上調製した3種について、その乳化性を測定した。

【0028】

【表2】

| | 測定pH | | |
|------------------|------|-------|------|
| | pH4 | pH5.5 | pH7 |
| 実施例（ペプシン・分画） | 0.45 | 0.59 | 0.60 |
| 比較例1（ペプシン・未分画） | 0.12 | 0.09 | 0.35 |
| 比較例2（パパイン・分画） | 0.15 | 0.55 | 0.74 |
| 比較例3（パパイン・未分画） | 0.05 | 0.07 | 0.39 |
| 比較例4（ペプシン・長時間反応） | 0.11 | - | - |

本発明品はpH4の酸性域での乳化活性が顕著に高い事が判る。そこで、本発明品を用いてマヨネーズ様ドレッシングの調製を試み、更にその粒子径を測定してみた。本ドレッシングは一般的なマヨネーズの製法に準じて行った。

【0029】

【表3】

| | |
|-------|-----|
| サラダ油 | 60部 |
| 食酢 | 15部 |
| 蛋白質粉末 | 2部 |
| 調味料 | 4部 |
| 香辛料 | 1部 |
| 水 | 18部 |

上の配合物を、特殊機化工業（株）製アジホモミクサーにて乳化し、真空脱泡後コロイドミルにかけマヨネーズ様ドレッシングを調製した。この調製品の粒子径を堀場製作所（株）製・レーザー粒度分布計（LA-500）にて測定した。

【0030】

【表4】

| 平均粒径 | |
|----------------|------|
| 実施例（ペプシン・分画） | 4μm |
| 比較例1（ペプシン・未分画） | 分離 |
| 比較例2（パパイン・分画） | 24μm |
| 比較例3（パパイン・未分画） | 分離 |

本発明品のみがマヨネーズ様の形状を示し、他は分離気味の柔らかい状態にしかならなかった。また粒子径の比較でも同様の効果が見られ、本発明品はマヨネーズ様ドレッシングとして十分な品質が得られることが判った。

実施例2

和光純薬（株）製小麦グルテンが12重量%になった溶液を調製し、この溶液に塩酸を加えpHを1.5に調整した後、この溶液1Lに対しニューラーゼF（天野製薬製）1.2gを加え、37°Cで90分間加水分解を行った。反応液のpHを水酸化ナトリウム溶液でpH3.8に調整し、遠心分離を行うことで上澄の蛋白質溶液を採取した。この蛋白質溶液を噴霧乾燥させて、高乳化性小麦蛋白を得た。

【0031】この高乳化性小麦蛋白を用いて、上の配合でマヨネーズ状ドレッシングを調製したところ、良好な風味、物性のドレッシングが調製できた。

【0032】

【発明の効果】以上詳述したように、穀物蛋白質をpH2.5以下の強酸性下で6時間以下のプロテアーゼ処理を行い、更にpH3～5で不溶物除去する事によって得られる本発明品を用いると、酸性域でも乳化力を失わない為に、ドレッシング、乳化香料等を調製することが可能とな

る。

フロントページの続き

(72) 発明者 中村靖
茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地
不二製油株式会社つくば研究開発センタ
一内

(72) 発明者 星野久美子
茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地
不二製油株式会社つくば研究開発センタ

一内

(72) 発明者 釘宮涉
茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地
不二製油株式会社つくば研究開発センタ
一内